

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035633 A**

(43) Date of publication of application: **09.02.99**

(51) Int. Cl.

C08F136/00
C08F 4/44

(21) Application number: **09203932**

(22) Date of filing: **15.07.97**

(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **SONE TAKAO**
NONAKA KATSUTOSHI
HATTORI IWAKAZU

(54) PRODUCTION OF CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer having narrow molecular weight distribution and capable of exhibiting excellent mechanical characteristics, processability and abrasion resistance by polymerizing a conjugated diene-based compound by using a catalyst system in which specific components are combined.

SOLUTION: (A) A conjugated diene-based compound is polymerized by using (B) a catalyst consisting essentially of (i) a rare earth element-containing

compound having 57-71 atomic number of the periodic table or a reaction compound of these compounds with a Lewis base, (ii) alumoxane, (iii) an organoaluminum compound of the formula $AlR^1R^2R^3$ (R^1 to R^2 are each a 1-10C hydrocarbon group or H; R^3 is a 1-10C hydrocarbon group) and (iv) a silicon halide compound and/or a halogenated organosilicon compound to provide the objective conjugated diene-based polymer. The active terminal of the resultant polymer is successively reacted (or modified) with a specific compound to form the objective polymer in which molecular weight of the polymer is increased or polymer chain is branched.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35633

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 136/00

4/44

識別記号

F I

C 0 8 F 136/00

4/44

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-203932

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 曾根 卓男

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 野中 克敏

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 服部 岩和

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒成分のアルモキサンの使用量が少量でも触媒活性が十分に高く、また得られる重合体の分子量分布が狭く、機械的特性、加工性、耐摩耗性が優れた共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 共役ジエン系化合物を、(a) 希土類金属化合物、(b) アルモキサン、(c) 有機アルミニウム化合物、ならびに(d) ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物を組み合わせた触媒系を用い重合し、必要に応じて、変性剤で変性する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系化合物を、下記(a)～

(d)成分を主成分とする触媒を用い重合することを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(a)成分；周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物、またはこれらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物

(b)成分；アルモキサン

(c)成分； $A1R^1R^2R^3$ （式中、 $R^1 \sim R^2$ は同一または異なり、炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なってもよい）に対応する有機アルミニウム化合物

(d)成分；ハロゲン化ケイ素化合物および／またはハロゲン化有機ケイ素化合物

【請求項2】 請求項1記載の重合反応後、引き続き、下記(e)～(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(e)成分； $R^4_n M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R^4_n M' (-R^5 - COOR^6)_4-n$ または $R^4_n M' (-R^5 - COR^6)_4-n$ （式中、 $R^4 \sim R^5$ は同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 R^6 は炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は0～3の整数である）に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f)成分；分子中に、 $Y=C=Z$ 結合（式中、 Y は炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、 Z は酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である）を含有するヘテロクムレン化合物

(g)成分；分子中に

【化1】

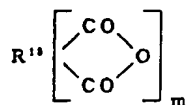


結合（式中、 Y' は、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である）を含有するヘテロ3員環化合物

(h)成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

(i)成分； $R^7 - (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 - (COO-R^{10})_m$ 、 $R^{11} - OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13} - (COOCO-R^{14})_m$ 、または

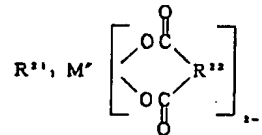
【化2】



（式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1～5

0の炭素原子を含む炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は1～5の整数である）に対応するカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物

(j)成分； $R^{16}_1 M'' (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18}_1 M'' (OCO-R^{19} - COOR^{20})_{4-1}$ 、または【化3】



（式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、 1 は0～3の整数である）に対応するカルボン酸の金属塩

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 共役ジエン系重合体は、工業的に極めて重要な役割を担っており、共役ジエン系化合物の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において、高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス-1,4-結合含量を与える数多くの重合触媒が、研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、その中の幾つかは、既にブタジエン、イソブレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている【End. Ing. Chem., 48, 784 (1956)、特公昭37-8198号公報参照】。

【0003】 一方、さらに高いシス-1,4-結合含量および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I～III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった【Makromol. Chem. Suppl., 4, 61 (1981)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345 (1980)、ドイツ特許出願第2,848,964号明細書、Sci. Sinica., 2/3, 734 (1980)、Rubber. Chem. Technol., 58, 117 (1985) 参照】。

【0004】 また、特公昭47-14729号公報には、セリウムオクタノエートなどの希土類金属化合物とジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウム

とエチルアルミニウムジクロライドなどのアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより、触媒活性が増加することが示されている。さらに、特公昭62-1404号公報、特公昭63-64444号公報、特公平1-16244号公報には、希土類元素の重合溶媒への化合物の溶解性を高めることにより、触媒活性を高める方法が提案されている。さらに、特公平4-2601号公報には、希土類金属化合物、トリアルキルアルミニウムまたはアルミニウムハライドおよび有機ハロゲン誘導体からなる触媒系が1, 3-ブタジエンの重合に、従来より高い活性を有することが示されている。しかしながら、従来の希土類金属化合物を含む触媒系によって得られる重合体は、分子量分布が広くなり、耐摩耗性及反撥弾性率が十分に改良されるものではない。

【0005】特開平6-211916号公報、特開平6-306113号公報、特開平8-73515号公報には、ネオジム化合物にメチルアルモキサンを使用した触媒系を用いると、高い重合活性を示し、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体が得られることが報告されている。しかしながら、上記の重合法では、十分な触媒活性を保持し、かつ分子量分布の狭い重合体を得るためには、従来の有機アルミニウム化合物を用いた触媒系に比べて、ネオジム化合物対比で多量のアルモキサンを使用する必要がある、またその価格が通常の有機アルミニウム化合物に比べて高価であること、さらにコールドフローが大きく保存安定性などに問題があり、実用的には問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、希土類金属化合物、アルモキサン、有機アルミニウム化合物、ならびにハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物を組み合わせた触媒系を用いると、アルモキサンの使用量が少量でも触媒活性が十分に高く、分子量分布が狭い共役ジエン系重合体が得られること、また得られる重合体の機械的特性、加工性、耐摩耗性が優れていることを見だし、本発明に到達したものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、共役ジエン系化合物を、下記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用い重合することを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

(a) 成分；周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物、またはこれらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物（以下「希土類金属化合物」ともいう）

(b) 成分；アルモキサン

(c) 成分； $A_1R^1R^2R^3$ （式中、 $R^1 \sim R^2$ は同一または異なり、炭素数1～10の炭素原子を含む炭化

水素基または水素原子、 R^3 は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なっているもよい）に対応する有機アルミニウム化合物

(d) 成分；ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物（以下「ケイ素化合物」ともいう）また、本発明は、上記重合反応後、引き続き、下記(e)～(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させる（以下「変性」ともいう）ことを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

(e) 成分； $R^4_n M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R^4_n M' (-R^5 - COOR^6)_{4-n}$ または $R^4_n M' (-R^5 - COR^6)_{4-n}$ （式中、 $R^4 \sim R^5$ は同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 R^6 は炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は0～3の整数である）に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f) 成分；分子中に、 $Y=C=Z$ 結合（式中、 Y は炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、 Z は酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である）を含有するヘテロクムレン化合物

(g) 成分；分子中に

【0008】

【化4】



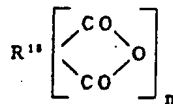
【0009】結合（式中、 Y' は、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である）を含有するヘテロ3員環化合物

(h) 成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

(i) 成分； $R^7 - (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 - (COO-R^{10})_m$ 、 $R^{11} - OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13} - (COOCO-R^{14})_m$ 、または

【0010】

【化5】

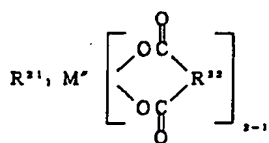


【0011】（式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1～50の炭素原子を含む炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は1～5の整数である）に対応するカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物

(j) 成分； $R^{16}_1 M'' (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18}_1 M'' (OCO-R^{19} - COOR^{20})_{4-1}$ 、または

【0012】

【化6】



【0013】（式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1は0～3の整数である）に対応するカルボン酸の金属塩

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の触媒に使用される（a）成分としては、周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物である。好ましい元素は、ネオジム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウムなど、またはこれらの混合物であり、さらに好ましくはネオジムである。本発明の希土類元素含有化合物は、カルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【0015】希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式 $(R^{23}-CO_2)_3M$ （式中、 M は周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素である）で表され、 R^{23} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシル基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸〔シェル化学（株）製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である〕などの塩が挙げられ、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、パーサチック酸の塩が好ましい。

【0016】希土類元素のアルコキサイドは、一般式 $(R^{24}O)_3M$ （ M は、周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素である）であり、 R^{24} は炭素数1～20の炭化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシル基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。 $R^{24}O$ で表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基などが挙げられる。この中でも好ましいものは、2-エチルヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基である。

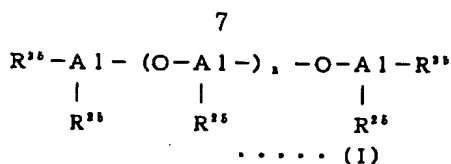
【0017】希土類元素の β -ジケトン錯体としては、

希土類元素の、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、バレルイルアセトン、エチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。この中でも好ましいものは、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体である。

【0018】希土類元素のリン酸塩または亜リン酸塩としては、希土類元素の、リン酸ビス（2-エチルヘキシル）、リン酸ビス（1-メチルヘプチル）、リン酸ビス（*p*-ノニルフェニル）、リン酸ビス（ポリエチレングリコール-*p*-ノニルフェニル）、リン酸（1-メチルヘプチル）（2-エチルヘキシル）、リン酸（2-エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-*p*-ノニルフェニル、ビス（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸、ビス（1-メチルヘプチル）ホスフィン酸、ビス（*p*-ノニルフェニル）ホスフィン酸、（1-メチルヘプチル）（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸、（2-エチルヘキシル）（*p*-ノニルフェニル）ホスフィン酸などの塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス（2-エチルヘキシル）、リン酸ビス（1-メチルヘプチル）、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸の塩が挙げられる。以上、例示した中でも特に好ましいものは、ネオジムのリン酸塩またはネオジムのカルボン酸塩であり、特にネオジムの2-エチルヘキサン酸塩、ネオジムのパーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

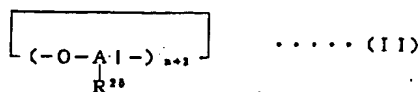
【0019】上記の希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるために用いられるルイス塩基は、希土類元素の金属化合物1モルあたり、0～30モル、好ましくは1～10モルの割合で、両者の混合物として、またはあらかじめ両者を反応させた生成物として用いられる。ここで、ルイス塩基としては、例えばアセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価または2価のアルコールが挙げられる。以上の（a）成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0020】本発明の触媒に使用される（b）アルモキサンは、式（I）または式（II）で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23, (9), 5 (1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995) で示されるアルモキサンの会合体でもよい。



【0021】

【化7】



【0022】(式中、R²⁵は炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、nは2以上の整数である。)

式(I)または式(II)で表されるアルモキサンにおいて、R²⁵で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、オクチル、イソオクチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル、エチル、イソブチル、t-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、nは2以上、好ましくは4～100の整数である。(b)アルモキサンの具体例としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、n-プロピルアルモキサン、n-ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、t-ブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、イソヘキシルアルモキサンなどが挙げられる。

【0023】(b)アルモキサンの製造は、公知のいかなる技術を用いてもよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノクロリドを加え、さらに水、水蒸気、水蒸気含有チッ素ガスあるいは硫酸銅5水塩や硫酸アルミニウム16水塩などの結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。以上の(b)アルモキサンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0024】本発明の触媒に使用される(c)AlR¹R²R³(式中、R¹～R²は同一または異なり、炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基または水素原子、R³は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基であり、ただし、R³は上記R¹またはR²と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイ

ソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソクチルアルミニウム、エチルアルミニウムジハライド、n-プロピルアルミニウムジハライド、イソブチルアルミニウムジハライドなどが挙げられ、好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムである。本発明の(c)有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

10 【0025】本発明の触媒に使用量される(d)成分は、ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物である。(d)成分のうち、ハロゲン化ケイ素化合物としては、例えば四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、ヘキサクロロジシランなどが挙げられる。また、(d)成分のうち、ハロゲン化有機ケイ素化合物としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、トリプロモシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、クロロメチルシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロメチルメチルジクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、テトラクロロジメチルシラン、ビスクロロジメチルシリルエタン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、トリメチルシロキシジクロロシラン、トリメチルシロキシジメチルクロロシラン、トリストリメチルシロキシジクロロシランなどが挙げられる。(d)成分としては、好ましくは四塩化ケイ素、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリクロロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、さらに好ましくは四塩化ケイ素である。以上の

(d)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0026】本発明で使用する触媒の各成分の量または組成比は、その目的あるいは必要性に応じて種々の異なったものに設定される。このうち、(a)成分は、10

0 gの共役ジエン系化合物に対し、0.0001~1.0ミリモルの量を用いるのがよい。0.0001ミリモル未満では、重合活性が低くなり好ましくなく、一方、1.0ミリモルを超えると、触媒濃度が高くなり、脱灰工程が必要となり好ましくない。特に、0.0005~0.5ミリモルの量を用いるのが好ましい。また、一般に、(b)成分の使用量は、(a)成分に対するA1のモル比で表すことができ、(a)成分対(b)成分の割合は、モル比で、1:1~1:500、好ましくは1:3~1:250、さらに好ましくは1:5~1:100である。さらに、(c)成分の使用量は、(a)成分:(c)成分が、モル比で、1:1~1:300、好ましくは1:3~1:150である。さらに、(d)成分の使用量は、(a)成分と(d)成分が、モル比で、1:0.1~1:30、好ましくは1:0.2~1:15である。これらの触媒量または触媒構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、または触媒残渣除去する工程が必要になるため好ましくない。なお、上記(a)~(d)成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行ってもよい。

【0027】触媒成分として、上記の(a)成分、

(b)成分、(c)成分および(d)成分以外に、必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を、(a)成分の化合物1モルあたり、0~50モルの割合で用いてもよい。触媒製造用に用いられる共役ジエン系化合物は、重合用のモノマーと同じく、1,3-ブタジエン、イソプレンなども用いることができる。また、非共役ジエン系化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、1,4-ビニルヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。触媒成分としての共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

【0028】触媒の製造は、例えば溶媒に溶解した

(a)成分~(d)成分、さらに必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を反応させることによる。その際、各成分の添加順序は任意でよい。これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが、重合活性の向上、重合開始誘導体期間の短縮の意味から好ましい。ここで、熟成温度は0~100℃、好ましくは20~80℃である。0℃未満では、十分に熟成が行われず、一方、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。熟成時間は、特に制限はなく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることもでき、通常は、0.5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

【0029】本発明では、共役ジエン系化合物を、上記

(a)~(d)成分を主成分とする触媒を用い、重合する。本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセンなどが挙げられ、特に好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンである。これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体が得られる。

【0030】本発明の共役ジエン系重合体は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができる。重合溶媒としては、不活性な有機溶媒であり、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数4~10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数6~20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロルエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0031】重合温度は、通常、-30℃~+200℃、好ましくは0~+150℃である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、重合溶媒を用いる場合、この溶媒中の単量体濃度は、通常、5~50重量%、好ましくは7~35重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の希土類元素化合物系触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。

【0032】本発明によれば、特定の触媒を用いているため、シス-1,4-結合含量が高く、かつ分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を得ることができる。このように、(a)~(d)成分を主成分とする触媒を用いて得られる変性前の共役ジエン系重合体は、シス-1,4-結合含量が好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上、1,2-ビニル結合含量が好ましくは2.5%以下、さらに好ましくは2.0%以下である。これらの範囲外では、機械的物性、耐摩耗性が劣ることになる。これら共役ジエン系重合体のシス1,4-結合含量などのミクロ構造の調整は、触媒組成比、重合温度をコントロールすることによって容易に行うことができる。

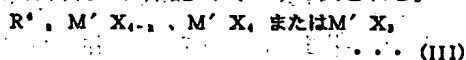
【0033】また、本発明において、得られる共役ジエン系重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比であるMw/Mnは、好ましくは3.5以下、さらに好ましくは3.3以下である。3.5を超えると、耐摩耗性が劣る。このMw/Mnの調整は、上

記(a)～(d)成分のモル比をコントロールすることによって容易に行うことができる。さらに、上記共役ジエン系重合体のムーニー粘度(ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$)は、好ましくは $10\sim100$ 、さらに好ましくは $15\sim90$ の範囲である。 10 未満では、加硫後の機械的物性、耐摩耗性が劣り、一方、 100 を超えると、混練り時の加工性が劣り、機械的特性が悪化する。さらに、本発明で得られる共役ジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、 $5万\sim150万$ 、好ましくは $10万\sim100万$ であり、 $5万$ 未満では液状のポリマーとなり、一方 $150万$ を超えると加工性が劣り、ロールやバンパリーでの混練り時にトルクが過大にかかったり、配合ゴムが高温になり劣化が起り、またカーボンブラックの分散が不良となり加硫ゴムの性能が劣るなどの問題が生じ好ましくない。

【0034】目的とする共役ジエン系重合体は、必要に応じて、重合停止剤、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶剤、乾燥操作により回収することできる。

【0035】本発明では、このようにして希土類元素化合物系触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合し、引き続き、得られるポリマーの活性末端に、特定の化合物を反応(変性)させることにより、重合体分子量を増大もしくは重合体鎖を分岐化された新規な重合体を形成させることができる。この変性により、耐摩耗性、機械的特性、ゴールドフローが改良される。

【0036】本発明において、ポリマーの活性末端と反応させる(e)ハロゲン化有機金属化合物またはハロゲン化金属化合物は、下記式(III)で表される。



(式中、 R^4 は炭素数 $1\sim20$ の炭素原子を含む炭化水素基、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は $0\sim3$ の整数である。)

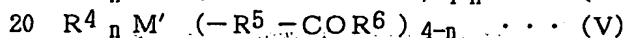
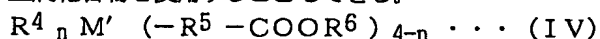
上記式(III)中、 M' がスズ原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド、四塩化スズなどが挙げられる。

【0037】また、上記式(III)中、 M' がケイ素原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシル

ジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルクロロシラン、ヘキシルトリジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素などが挙げられる。

【0038】さらに、上記式(III)中、 M' がゲルマニウム原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリド、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられるさらに、式(III)中、 M' がリン原子の場合には、(e)成分としては、例えば三塩化リンなどが挙げられる。

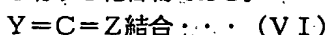
【0039】また、本発明において、(e)成分として、下記式(IV)で表されるエステル基、または下記式(V)で表されるカルボニル基を分子中に含んだ有機金属化合物を使用することもできる。



(式中、 $R^4 \sim R^5$ は同一または異なり、炭素数 $1\sim20$ の炭素原子を含む炭化水素基、 R^6 は炭素数 $1\sim20$ の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は $0\sim3$ の整数である。)

これらの(e)成分は、任意の割合で併用してもよい。

【0040】ポリマーの活性末端と反応させる(f)ヘテロクムレン化合物は、下記式(VI)で表される構造を有する化合物である。



(式中、 Y は炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、 Z は酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である。)

ここで、(f)成分のうち、 Y が炭素原子、 Z が酸素原子の場合、ケテン化合物であり、 Y が炭素原子、 Z がイオウ原子の場合、チオケテン化合物であり、 Y がチッ素原子、 Z が酸素原子の場合、イソシアナート化合物であり、 Y がチッ素原子、 Z がイオウ原子の場合、チオイソシアナート化合物であり、 Y および Z がともにチッ素原子の場合、カルボジイミド化合物であり、 Y および Z がともに酸素原子の場合、二酸化炭素であり、 Y が酸素原子、 Z がイオウ原子の場合、硫化カルボニルであり、 Y および Z がともにイオウ原子の場合、二硫化炭素である。しかしながら、(f)成分は、これらの組み合わせに限定されるものではない。

【0041】このうち、ケテン化合物としては、例えばエチルケテン、ブチルケテン、フェニルケテン、トルイルケテンなどが挙げられる。チオケテン化合物としては、例えばエチレンチオケテン、ブチルチオケテン、フ

13

エニルチオケテン、トルイルチオケテンなどが挙げられる。イソシアナート化合物としては、例えばフェニルイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。チオイソシアナート化合物としては、例えばフェニルチオイソシアナート、2, 4-トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどが挙げられる。カルボジイミド化合物としては、例えばN, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-エチルカルボジイミドなどが挙げられる。

【0042】ポリマーの活性末端と反応させる(g)ヘテロ3員環化合物は、下記式(VII)で表される構造を有する化合物である。

【0043】

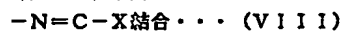
【化8】



【0044】(式中、Y' は、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である。)

ここで、(g)成分のうち、例えばY' が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、チッ素原子の場合、エチレンイミン誘導体であり、イオウ原子の場合、チラン化合物である。ここで、エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴムなどが挙げられる。また、エチレンイミン誘導体としては、例えばエチレンイミン、プロピレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(β-シアノエチル)エチレンイミンなどが挙げられる。さらに、チラン化合物としては、例えばチラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

【0045】ポリマーの活性末端と反応させる(h)ハロゲン化イソシアノ化合物は、下記式(VIII)で表される構造を有する化合物である。



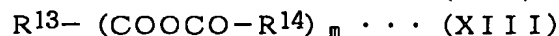
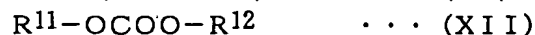
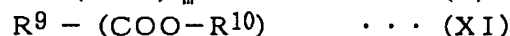
(式中、Xはハロゲン原子である。)

(h)ハロゲン化イソシアノ化合物としては、例えば2-アミノ-6-クロロピリジン、2, 5-ジプロモピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2, 4, 5-トリプロモイミダゾール、3, 6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3, 4, 5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2, 4-ジメトキシピリミジン、2-クロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-6-メチルピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2, 4,

14

5, 6-テトラクロロピリミジン、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2, 6-ジクロロピラジン、2, 4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2-プロモ-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

【0046】ポリマーの活性末端と反応させる(i)カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物は、下記式(IV)~(XIV)で表される構造を有する化合物である。



【0047】

【化9】



【0048】(式中、R⁷ ~ R¹⁵は同一または異なり、炭素数1~50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1~5の整数である。)

ここで、(i)成分のうち、式(IV)表されるカルボン酸としては、例えば酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物またはポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物などが挙げられる。

【0049】式(X)で表される酸ハロゲン化物としては、例えば酢酸クロリド、プロピオン酸クロリド、ブタン酸クロリド、イソブタン酸クロリド、オクタン酸クロリド、アクリル酸クロリド、安息香酸クロリド、ステアリン酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリド、オキサリン酸クロリド、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル、フッ化ベンゾイルなどが挙げられる。

【0050】式(XI)で表されるエステル化合物としては、例えば酢酸エチル、ステアリン酸エチル、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレートなどが、また、式(XII)で表される炭酸エステル化合物としては、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭

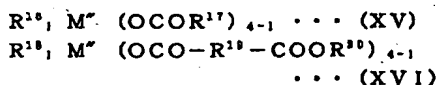
酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニルなどが挙げられる。酸無水物としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸などの式 (X I I) で表される分子間の酸無水物や、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体などの式 (X I V) で表される分子内の酸無水物が挙げられる。

【0051】なお、(i) 成分に挙げた化合物は、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤分子中に、例えばエーテル基、3級アミノ基などの非プロトン性の極性基を含むものであっても構わない。また、

(i) 成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。さらに、(i)成分は、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。また、

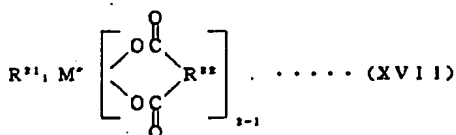
(i) 成分は、単独もしくはこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。さらに、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

【0052】ポリマーの活性末端と反応させる(j)カルボン酸の金属塩は、下記式(XV)～(XVII)で表される構造を有する。



【0053】

【化 10】



【0054】（式中、R¹⁶～R²²は同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、Mⁿはスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1は0～3の整数である。）

【0055】ここで、(j)成分のうち、上記式(X 40
V)で表される化合物としては、例えばトリフェニルス
ズラウレート、トリフェニルスズー2-エチルヘキサテ
ート、トリフェニルスズナフテート、トリフェニルスズ
アセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ-*n*-
ブチルスズラウレート、トリ-*n*-ブチルスズー2-
エチルヘキサテート、トリ-*n*-ブチルスズナフテ
ート、トリ-*n*-ブチルスズアセテート、トリ-*n*-ブチ
ルスズアクリレート、トリ-*t*-ブチルスズラウレ
ート、トリ-*t*-ブチルスズー2-エチルヘキサテート、
トリ-*t*-ブチルスズナフテート、トリ-*t*-ブチルス 50

ズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ-2-エチルヘキサテート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ-2-エチルヘキサテート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ-2-エチルヘキシルスズラウレート、トリ-2-エチルヘキシルスズ-2-エチルヘキサテート、トリ-2-エチルヘキシルスズナフテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアセテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアクリレート、トリスチアリスズラウレート、トリスチアリスズ-2-エチルヘキサテート、トリスチアリスズナフテート、トリスチアリスズアセテート、トリスチアリスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベンジルスズ-2-エチルヘキサテート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズラウレート、ジフェニルスズ-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジー-n-ブチルスズラウレート、ジー-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジー-n-ブチルスズジステアレート、ジー-n-ブチルスズジナフテート、ジー-n-ブチルスズジアセテート、ジー-n-ブチルスズジアクリレート、ジー-t-ブチルスズラウレート、ジー-t-ブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジー-t-ブチルスズジステアレート、ジー-t-ブチルスズジナフテート、ジー-t-ブチルスズジアセテート、ジー-t-ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズラウレート、ジイソブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズラウレート、ジイソプロピルスズ-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズラウレート、ジヘキシルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ-2-エチルヘキシルスズラウレート、ジ-2-エチルヘキシルスズ-2-エチルヘキサ

ート、ジ-2-エチルヘキシルスズジステアレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジナフテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアセテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジナフテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアリスズジラウレート、ジステアリスズジ-2-エチルヘキサテート、ジステアリスズジステアレート、ジステアリスズジナフテート、ジステアリスズジアセテート、ジステアリスズジアクリレート、ジベンジルスズジラウレート、ジベンジルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ-2-エチルヘキサテート、フェニルスズトリナフテート、フェニルスズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、n-ブチルスズトリラウレート、n-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、n-ブチルスズトリナフテート、n-ブチルスズトリアセテート、n-ブチルスズトリアクリレート、t-ブチルスズトリラウレート、t-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、t-ブチルスズトリナフテート、t-ブチルスズトリアセテート、t-ブチルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2-エチルヘキシルスズトリラウレート、2-エチルヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、2-エチルヘキシルスズトリナフテート、2-エチルヘキシルスズトリアセテート、2-エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアリスズトリラウレート、ステアリスズトリ-2-エチルヘキサテート、ステアリスズトリナフテート、ステアリスズトリアセテート、ステアリスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテート、ベンジルスズトリアクリレートなどが挙げられる。

【0056】また、上記式(XVI)で表される化合物

としては、例えばジフェニルスズビスメチルマレート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスベンジルマレート、ジ-n-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルマレート、ジ-t-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルマレート、ジイソブチルスズビスメチルマレート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズビスオクチルマレート、ジイソブチルスズビスベンジルマレート、ジイソプロピルスズビスメチルマレート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズビスオクチルマレート、ジイソプロピルスズビスベンジルマレート、ジヘキシルスズビスメチルマレート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズビスオクチルマレート、ジヘキシルスズビスベンジルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルマレート、ジオクチルスズビスメチルマレート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズビスオクチルマレート、ジオクチルスズビスベンジルマレート、ジステアリスズビスメチルマレート、ジステアリスズビス-2-エチルヘキサテート、ジステアリスズビスオクチルマレート、ジステアリスズビスベンジルマレート、ジベンジルスズビスメチルマレート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズビスオクチルマレート、ジベンジルスズビスベンジルマレート、ジフェニルスズビスメチルアジテート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズビスオクチルアジテート、ジフェニルスズビスベンジルアジテート、ジ-n-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジ-t-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジイソブチルスズビスメチルアジテート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズビスオクチルアジテート、ジイソブチルスズビスベンジルアジテート、ジイソプロピルスズビスメチルアジテート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズビスオクチルアジテート、ジイソプロピルスズビスベンジルアジテート

ート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジオクチルスズビスメチルアジテート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズビスオクチルアジテート、ジオクチルスズビスベンジルアジテート、ジステアリルスズビスメチルアジテート、ジステアリルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジステアリルスズビスオクチルアジテート、ジステアリルスズビスベンジルアジテート、ジベンジルスズビスメチルアジテート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズビスオクチルアジテート、ジベンジルスズビスベンジルアジテートなどが挙げられる。

【0057】さらに、上記式(XVII)で表される化合物としては、例えばジフェニルスズマレート、ジ-n-ブチルスズマレート、ジ-t-ブチルスズマレート、ジイソブチルスズマレート、ジヘキシルスズマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズマレート、ジオクチルスズマレート、ジステアリルスズマレート、ジベンジルスズマレート、ジフェニルスズアジテート、ジ-n-ブチルスズアジテート、ジ-t-ブチルスズアジテート、ジイソブチルスズアジテート、ジイソプロピルスズアジテート、ジヘキシルスズアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズアジテート、ジオクチルスズアジテート、ジステアリルスズアジテート、ジベンジルスズアジテートなどが挙げられる。以上の(e)~(j)成分の化合物(以下「変性剤」ともいう)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0058】ここで、上記(a)成分に対する変性剤の使用量は、モル比で、0.01~200、好ましくは0.1~150であり、0.01未満では、反応の進行が充分ではなく、また耐摩耗性、コールドフローの改良効果が発現されず、一方、200を超えて使用しても、物性の改良効果は飽和しており、経済上、また場合により、トルエン不溶分(ゲル)が生成し好ましくない。この変性反応は、+160℃以下、好ましくは-30℃~+130℃の温度で、攪拌下に、0.1~10時間、好ましくは0.2~5時間実施することが望ましい。

【0059】目的の重合体は、変性反応が終了したのち、触媒を不活性化させ、必要に応じて、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作により回収できる。

【0060】本発明により得られる共役ジエン系重合体は、この重合体を、単独で、または他の合成ゴムもしくは

は天然ゴムとブレンドして配合し、必要に応じて、プロセス油で油展し、次いで、カーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤、その他の通常の配合剤を加えて加硫し、乗用車、トラック、バス用タイヤ、スタッドレスタイヤなどの冬用タイヤのトレッド、サイドウォール、各種部材、ホース、ベルト、防振ゴム、その他の各種工業用品などの機械的特性、加工性、耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、天然ゴム以外の乳重合SBR、溶液重合SBR、ポリイソブレン、EP(D)M、ブチルゴム、水添BR、水添SBRにブレンドして使用することもできる。

【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

【0062】ムーニー粘度(ML₁₊₄、100℃)

予熱1分、測定時間4分、温度100℃で測定した。

ミクロ構造(シス-1, 4-結合含量、ビニル-1, 2-結合含量)

赤外法(モレロ法)によって求めた。

重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)

東ソー(株)製、HLC-8120GPCを用い、検知器として、示差屈折計を用いて、次の条件で測定した。
カラム; 東ソー(株)製、カラムGMHXL
移動相; テトラヒドロフラン

【0063】引張強さ

JIS K6301に従って測定した。

反撥弾性

ダンロップ社製、反撥弾性試験機を用い、50℃での値を測定した。

耐摩耗性

ランボーン式摩耗試験機[島田技研(株)製]を用い、スリップ比60%、室温下で測定した。

【0064】本発明の重合体を用いて、下記に示す配合処方に従って、プラストミルを使用し、混練り配合を行った。145℃で最適時間、プレス加硫を行った。

配合処方 (部)

ポリマー	50
天然ゴム	50
ISAFカーボンブラック	50
亜鉛華	3
ステアリン酸	2
老化防止剤(*1)	1
加硫促進剤(*2)	0.8
イオウ	1.5

*1) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニ

レンジアミン

* 2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0065】実施例1

チッ素置換した内容積5リットルのオートクレーブに、チッ素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめオクタン酸ネオジム(0.09mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキシサン(2.7mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(4.7mmol)および四塩化ケイ素のシクロヘキサン溶液(0.09mmol)をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で30分間重合を行った。

【0066】重合終了後、2,4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.3gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥し、重合体を得た。この重合体の収量は290g、ムーニー粘度(M_{L1+4}、100℃)は44、シス-1,4-結合含量は97.0%、1,2-ビニル結合含量は1.2%、M_w/M_nは2.1であった。

【0067】実施例2

実施例1で、メチルアルモキシサンの添加量を4.5mmolに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0068】実施例3

実施例1で、メチルアルモキシサンの添加量を9.0mmolに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0069】実施例4

実施例1で、四塩化ケイ素の添加量を0.18mmolに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0070】実施例5

実施例1で、四塩化ケイ素の添加量を0.45mmolに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0071】実施例6

実施例1で、オクタン酸ネオジムをパーサティック酸ネオジムに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0072】実施例7

実施例1で、四塩化ケイ素をトリメチルクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。

得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0073】実施例8

実施例1で、四塩化ケイ素をジメチルジクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0074】実施例9

実施例1で、四塩化ケイ素をメチルジクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0075】実施例10

実施例1で、四塩化ケイ素をジエチルジクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0076】実施例11

実施例1で、四塩化ケイ素をメチルトリクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0077】実施例12

実施例1で、四塩化ケイ素をエチルトリクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0078】実施例13

実施例1で、四塩化ケイ素をトリクロロシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0079】実施例14

実施例1で、四塩化ケイ素をジクロロテトラメチルジシランに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0080】実施例15

実施例1で、四塩化ケイ素をジクロロテトラメチルジシロキサンに代えた以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表1に示す。

【0081】比較例1

実施例1で、四塩化ケイ素を使用しなかった以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0082】比較例2

実施例1で、メチルアルモキシサンを使用しなかった以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重

合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0083】比較例3

実施例1で、水素化ジイソブチルアルミニウムを使用しなかった以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0084】比較例4

実施例1で、四塩化ケイ素をジエチルアルミニウムクロリドに変更した以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0085】比較例5

実施例1で、四塩化ケイ素を α -ブチルクロリドに変更した以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0086】比較例6

市販のポリブタジエンゴム〔日本合成ゴム(株)製、ポリブタジエンゴムBR01〕の加硫物性を表2に示す。

【0087】実施例16

チッ素置換した内容積5リットルのオートクレーブに、チッ素下、シクロヘキサン2.5kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめオクタン酸ネオジム(0.09mmol)を含んだシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(2.7mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(5.2mmol)のヘキサン溶液および四塩化ケイ素(0.09mmol)のシクロヘキサン溶液を混合し、ネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと25℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で3.0分間重合を行った。

【0088】次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、ブチルスズトリクロリド(3.6mmol)のシクロヘキサン溶液を添加し、その後、30分間放置し、2,4-ジ- α -ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥し、重合体を得た。この重合体のムーニー粘度(MLV₁₊₄, 100℃)は45、シス-1,4-結合含量は96.9%、1,2-ビニル結合含量は1.2%、Mw/Mnは2.4であった。また、加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0089】実施例17

実施例16で、変性剤をポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナートに代えた以外は、実施例16と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0090】実施例18

実施例16で、変性剤をアジピン酸ジエチルに代えた以外は、実施例16と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0091】実施例19

実施例16で、変性剤をスチレンオキシドに代えた以外は、実施例16と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0092】実施例20

実施例16で、変性剤を2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンに代えた以外は、実施例16と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0093】実施例21

実施例16で、変性剤をジオクチルスズビスオクチルマレートに代えた以外は、実施例16と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の特性を分析した結果および加硫物の物性評価結果を表2に示す。

【0094】実施例1~6は、比較例1~3に対し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が小さく、加硫後の破壊強度、反撥弾性および耐摩耗性が向上し、(a)、(b)、(c)および(d)成分が必須であることが分かる。また、比較例4~5より、メチルアルモキサンの使用量が同じ場合でも、本触媒系の方がMw/Mnが小さく、加硫後の物性も優れており、メチルアルモキサンの使用量を低減できることが分かる。また、実施例7~15より、ハロゲン化有機ケイ素化合物でも、触媒活性、ポリマー構造および加硫後の物性に問題ないことが分かる。さらに、実施例16~21より、重合終了後に、ポリマーの活性末端を変性剤で変性することにより、反撥弾性および耐摩耗性が未変性重合体よりも向上することが分かる。

【0095】

【表1】

	触媒成分 (mmol)			変性剤 (mmol)	重合条件		重合結果					加成物性			
	希土類金属化合物	アルミニウム化合物	ケイ素化合物		重合温度 (°C)	重合時間 (h)	重合体収量 (g)	ムーニー粘度 (ML+100°C)	分子重量 平均 (g) (Mw/Mn)	シス-1,4 結合量 (%)	1,2-ビニル結合 量 (g)	TB (%)	EB (%)	反照率 係数 (%)	耐熱性 (MDEO (*)2)
実施例1	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	47	2.2	97.0	1.2	27.4	470	65	123
実施例2	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (4.5)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	45	2.1	96.9	1.1	27.6	465	67	125
実施例3	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (3.0)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	42	2.0	96.9	0.9	27.8	470	69	127
実施例4	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	44	2.2	97.1	1.2	27.5	470	66	122
実施例5	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	48	2.4	97.0	1.1	27.1	475	63	121
実施例6	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	42	2.2	97.2	1.3	27.3	465	65	121
実施例7	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	45	2.7	96.7	1.2	26.6	470	60	117
実施例8	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	43	2.6	97.0	1.1	26.8	465	61	119
実施例9	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	44	2.5	96.9	1.0	26.8	470	63	120
実施例10	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	45	2.6	96.8	1.3	26.7	475	62	119
実施例11	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	44	2.3	96.9	1.2	27.2	470	64	121
実施例12	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	45	2.4	96.8	1.1	27.0	475	62	120
実施例13	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	46	2.3	96.8	1.1	27.3	465	65	122
実施例14	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	235	45	2.3	97.0	1.0	27.1	470	64	121
実施例15	Ni(Oct) ₂ (0.09)	U40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	80	1	230	44	2.2	97.1	1.1	27.5	470	66	124

	触媒成分 (mmol)				変性剤 (mmol)	重合条件		重合結果					加硫特性			
	ホスフィン 置換化合物	アルミキ サン	有機アル ミニウム 化合物	ケイ素化合物		重合温 度 (°C)	重合時 間 (h)	重合体 収量 (g)	ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 100°C)	分子重量 分布 (Mw/Mn)	1,4- 結合割合 (%)	1,2-ビニ ル結合含 量 (%)	TB (MPa)	EB (%)	反発弾 性(25 °C)	耐摩耗性 (mm ³ /N (※2))
比較例1	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	-	-	80	1	50	72	4.3	76.7	10.6	21.6	360	45	81
比較例2	Ni(Oct) ₂ (0.09)	-	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	SiCl ₄ (0.09)	-	80	1	150	48	3.6	85.6	1.4	26.1	510	58	109
比較例3	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	-	SiCl ₄ (0.09)	-	80	1	190	63	3.5	85.1	2.3	26.0	505	57	106
比較例4	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	AlEt ₃ Cl (0.09)	-	80	1	290	45	2.9	96.5	1.4	26.4	490	60	113
比較例5	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (4.7)	BaCl ₂ (0.09)	-	80	1	270	43	3.0	96.3	1.5	26.3	485	59	111
比較例6 (※3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.7	530	54	100
実施例16	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	BaSnCl ₄ (3.6)	80	1	290	45	2.4	96.9	1.2	27.3	480	69	130
実施例17	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	c-H ₅ I (4.0) (3.6)	80	1	285	45	2.5	96.8	1.1	26.9	475	68	128
実施例18	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	C ₆ H ₅ (CO ₂ Et) ₂ (3.6)	80	1	285	43	2.4	96.7	1.2	26.6	480	66	125
実施例19	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	STO (45) (3.6)	80	1	290	47	2.6	96.8	1.0	27.1	465	67	127
実施例20	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	TCT (46) (3.6)	80	1	290	46	2.5	96.8	0.9	26.9	470	68	128
実施例21	Ni(Oct) ₂ (0.09)	M40 (2.7)	Al ⁱ Bu ₃ H (5.2)	SiCl ₄ (0.09)	DMTHM (47) (3.6)	80	1	290	44	2.5	97.0	1.0	27.4	475	71	132

【0097】*1) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比

*2) 比較例6を100とし、数値が大きいほど良好

*3) 市販のポリブタジエンゴム [日本合成ゴム (株) 製、BR01]

*4) ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート

*5) スチレンオキシド

*6) 2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジ

* 7) ジオクチルスズビスオクチルマレート
【0098】

【発明の効果】本発明の新規な重合方法は、共役ジエン系化合物に対して高い重合活性を示し、かつ得られる重

合体は、狭い分子量分布を有するため、耐摩耗性および機械的特性に優れ、共役ジエン系重合体の製造方法として工業的に広く利用することができる。